

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

06.07.00	
REC'D 25 AUG 2000	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 7月12日

JPO0/4498

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第197028号

出願人  
Applicant(s):

東亜合成株式会社

PRIORITY

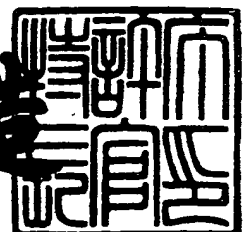
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3062557

【書類名】 特許願

【整理番号】 980024

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F220/06

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社  
名古屋総合研究所内

【氏名】 佐内 康之

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社  
名古屋総合研究所内

【氏名】 松崎 英男

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社  
名古屋総合研究所内

【氏名】 河合 道弘

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社  
名古屋総合研究所内

【氏名】 栢森 聡

【特許出願人】

【識別番号】 000003034

【氏名又は名称】 東亜合成株式会社

【代表者】 専田 彬

【代理人】

【識別番号】 100083688

【弁理士】

【氏名又は名称】 高畑 靖世

【電話番号】 03-3985-0881

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043432

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

---

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性樹脂分散体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基含有単量体の少なくとも1種と疎水性単量体の少なくとも1種とからなり、カルボキシル基含有単量体の割合が10～75モル%である単量体混合物を、反応温度180～350℃でラジカル重合させて得られる片末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーの塩基による中和物を乳化剤として使用し、水性溶媒中でビニル単量体を乳化重合することを特徴とする水性樹脂分散体の製造方法。

【請求項2】 マクロモノマーの数平均分子量が5000～500である請求項1に記載の水性樹脂分散体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は乳化安定性の高い水性樹脂分散体の製造方法に関し、更に詳述すれば本発明は溶剤が共存している場合でも乳化状態を安定に維持できる水性樹脂分散体の製造方法に関する。この水性樹脂分散体は塗料、粘着剤等の用途に好適なものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、作業環境の改善、防災上の観点等から、塗料、コーティング剤、粘着剤、接着剤、成形材、医用材料、電子材料分野に於いては、これらの無溶剤化、水性化が進められている。

【0003】

しかし、乳化剤を用いる乳化重合等によって得られる水性樹脂分散体（エマルジョン）は乳化剤を含有している。このため、水性樹脂分散体を各種用途に用いる場合、乳化剤等を用いずに重合した溶剤型の樹脂製品と比較し、水性樹脂分散体を用いた製品は耐水性に劣る問題がある。

【0004】

この問題を解決するため、乳化剤としてアニオン性の反応性乳化剤の利用が提案されている（特開平3-76765号公報）。この方法に於いては、反応性乳化剤は他の単量体と共重合され、重合体の構成単位として重合体に組込まれる。このため、低分子乳化剤を用いる乳化重合によって製造される水性樹脂分散体を用いた製品の場合よりも耐水性が向上している。

## 【0005】

一方、水性樹脂分散体を各種用途に用いる場合、用途に応じて最小限の溶剤を添加することにより品質、性能等の向上を図ることが従来行われている。しかし、従来の水性樹脂分散体は溶剤の存在下で分散安定性が悪く、溶剤を添加すると樹脂が凝集し、析出し易い問題がある。

## 【0006】

また、片末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーの存在下、水性媒体中でビニル単量体を重合する方法が提案されている（特表平7-506392号公報）。該マクロモノマーはコバルト錯体等の特殊な金属キレート触媒を使用して製造される特殊なものである。そして、該マクロモノマーの存在下の重合により得られる水性樹脂分散体は分子量が低く、かつ得られる水性樹脂分散体は溶剤が添加されると分散安定性が悪いものとなる場合がある。このため、用途によってはその使用が制限される問題がある。

## 【0007】

更に、中和されたカルボキシル基を有するラジカル重合性マクロモノマーと、エチレン性不飽和モノマーとを水性媒体中で乳化重合させる水性樹脂分散体の製造方法も知られている（特開平9-3144号公報）。該マクロモノマーは分子末端にメタクリロイル基を有するもので、該マクロモノマーとエチレン性不飽和モノマーとを乳化重合させる際に乳化剤を併用しないと、重合安定性が悪いものとなる場合があり、その用途によっては使用が制限される。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は上記問題を解決するために種々検討した結果、カルボキシル基を含有する比較的低分子量のマクロモノマーを乳化剤として用いて単量体を水性媒

体中で乳化重合させると、得られる水性樹脂分散体は極めて分散安定性が高くなることを見出した。特に水性樹脂分散体に溶媒を添加した場合、分散安定性が高く、長期に亘り凝集し難いことを見出した。本発明は、上記知見に基づいて完成するに至ったものである。従って、その目的とするところは、上記問題を解決した水性樹脂分散体の製造方法を提供することにある。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は

カルボキシル基含有単量体の少なくとも1種と疎水性単量体の少なくとも1種とからなり、カルボキシル基含有単量体の割合が10～75モル%である単量体混合物を、反応温度180～350℃でラジカル重合させて得られる片末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーの塩基による中和物を乳化剤として使用し、水性溶媒中でビニル単量体を乳化重合することを特徴とする水性樹脂分散体の製造方法を提案するもので、

上記マクロモノマーの数平均分子量が5000～500である場合を含む。

#### 【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

(マクロモノマーの塩基による中和物の製造)

本発明に使用するマクロモノマーの塩基による中和物は、マクロモノマー分子鎖の片末端にエチレン性不飽和結合を有すると共に、マクロモノマー分子鎖に官能基として少なくとも1種以上のカルボキシル基の塩を結合してなる。

#### 【0012】

前記マクロモノマーの塩基による中和物は、カルボキシル基含有単量体と、疎水性単量体とを所定の重合条件で共重合させ、得られる共重合体を塩基で中和することにより製造することができる。このマクロモノマーの数平均分子量は5000～500であることが好ましい。

#### 【0013】

カルボキシル基含有単量体は、分子内にエチレン性不飽和結合とカルボキシル基とを有する単量体である。この単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、アクリロキシプロピオン酸等の不飽和一塩基酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の不飽和二塩基酸、マレイン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物等の不飽和酸無水物等の不飽和酸等が例示できる。

## 【0014】

これらのカルボキシル基を有する単量体のうち、特にアクリル酸が他の各種単量体との共重合性が高い点で好ましい。

## 【0015】

疎水性単量体としては、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキル等のアルキル基の炭素数が1~22の(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、及びスチレン等が例示できる。これらのうち、アクリル酸エステル類は得られるマクロモノマーを重合性の良いものにするために好ましいものである。

## 【0016】

上記疎水性単量体以外に、得られるマクロモノマーが界面活性作用を損わない範囲で、親水性単量体もカルボキシル基含有単量体と共重合させることができる。かかる親水性単量体としては、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルホスホン酸、ビニルホスホン酸等を挙げることができる。

## 【0017】

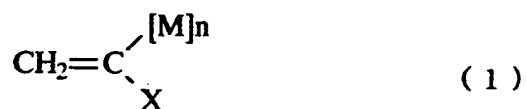
マクロモノマーは、上記カルボキシル基含有単量体と、疎水性単量体と、及び必要により前記親水性単量体とをラジカル重合開始剤の存在下に、温度180~350℃で共重合することにより製造できる。

## 【0018】

かかる高温に於いて重合することにより、数平均分子量が500～5000の重合体の片末端に、下記式(1)で示す、エチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーを得ることができる。

【0019】

【化1】



【0020】

(但し、式(1)中、Xは-COOR基、フェニル基、又はヒドロキシアルキル基等の極性基である。Rは水素原子又はアルキル基、Mは単量体単位を表し、nは重合度を表す自然数である。)

共重合するカルボキシル基含有単量体と、疎水性単量体との混合割合は、単量体混合物中のカルボキシル基含有単量体が10～75モル%であることが好ましく、特に15～60モル%であることが好ましい。カルボキシル基含有単量体が10モル%未満の場合は、得られるマクロモノマーの塩基による中和物の乳化剤としての性能が不十分になる。また、カルボキシル基含有単量体が75モル%を超える場合も同様に得られるマクロモノマーの塩基による中和物の乳化剤としての性能が不十分になる。

【0021】

ラジカル重合開始剤は、公知の開始剤が使用できる。具体的には、過酸化水素、アルキルハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、パーエステル、パーカーボネート、過硫酸、過酸、ケトンパーオキシド、アゾ系開始剤等が例示できる。重合開始剤は、90～100℃の温度における半減期が1～10時間のものが好ましい。場合により、100℃よりもかなり低い温度における半減期が1～10時間のものも使用できる。

【0022】



特に好ましい開始剤としては、1-*t*-アミルアゾ-1-シアノシクロヘキセン、アゾ-ビス-イソブチロニトリル、1-*t*-ブチルアゾシアノシクロヘキセン等の脂肪族アゾ化合物；*t*-ブチルパーオクトエート、*t*-ブチルパーベンゾエート、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、*t*-アミルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等のパーオキシドやヒドロパーオキシドを挙げることができる。

## 【0023】

ラジカル重合開始剤の配合量は全単量体の0.05～10重量%とすることが好ましい。

## 【0024】

重合反応において、溶剤は用いても、用いなくとも良い。溶剤を用いる場合、溶剤としては、上記各単量体を溶解させ、しかも生成するポリマーが析出しないものが好ましい。また、溶剤は高沸点のものが好ましい。具体的には、ベンジルアルコール等の芳香族アルコール類、イソプロパノール、ブタノール等の脂肪族アルコール類、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、カルピトール等のジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジメチルエーテル等のエチレングリコールジアルキルエーテル類、ジグリコールメチルエーテル等のジグリコールアルキルエーテル類などが例示できる。

## 【0025】

重合反応温度は、180～350℃が好ましく、特に270～320℃が好ましい。重合反応温度が180℃未満の場合は、末端にエチレン性不飽和結合を持たない重合体の比率が高まり、マクロモノマーの純度が低下する。

## 【0026】

重合反応は60分以内に実質的に完了する。

## 【0027】

以上のようにして製造したマクロモノマーを塩基で中和をすることにより、本発明に於いて使用する片末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーの

塩基による中和物を得ることができる。

【0028】

マクロモノマーの中和に用いる塩基としては、アンモニア、沸点が140℃以下の低沸点アミン化合物等が好ましい。低沸点アミンとしては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン、<sup>1</sup>/<sub>4</sub>N-メチルモルホリン、t-ブタノールアミン、モルホリン、ジメチルエタノールアミン等を例示できる。これらの低沸点アミンを中和剤とする中和物を用いて本発明の水性樹脂分散体を製造し、これを用いて塗膜等を形成する場合、塗膜乾燥の際の加熱処理によりアンモニア又はアミンが簡単に蒸発し、耐水性に優れる塗膜が得られる。

【0029】

塩基によるマクロモノマーの中和は、部分中和であっても、完全中和であっても良い。好ましい中和率は、50～100%である。

【0030】

この中和物は、分子鎖に親水性のカルボキシル基含有単量体単位と、親油性の疎水性単量体単位とを有する。このため、この中和物自体が優秀な乳化剤であると共に、片末端にエチレン性不飽和結合を持つことから、各種の単量体と共重合をすることができるものである。

(水性樹脂分散体の製造)

本発明に於いては、上記のようにして製造したマクロモノマーの塩基による中和物を乳化剤として使用し、水性溶媒中でビニル単量体を乳化重合することにより、水性樹脂分散体を製造するものである。

【0031】

乳化重合に用いるビニル単量体としては、通常乳化重合に用いるビニル単量体の何れのものでも用いることができる。具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル等のアルキル基の炭素数が1～22の(メタ)アクリル酸アルキル、アルキル基の炭素数が1～12の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、酢酸ビ

ニル、プロピオン酸ビニル、ブタジエン、イソプレン、スチレン、アルキルスチレン等が例示できる。

【0032】

上記ビニル単量体と、マクロモノマーとの配合割合は、上記ビニル単量体を安定に乳化することのできる割合、及び乳化重合により得られる水性樹脂分散体の用途等を考慮して適宜決定するものである。

【0033】

一般的には、上記ビニル単量体と、マクロモノマーとの配合割合は、ビニル単量体100重量部当り、マクロモノマーが0.5~40重量部が好ましい。マクロモノマーの配合割合が0.5重量部未満の場合は、得られる水性樹脂分散体に溶媒を添加した場合、乳化安定性が不十分になる。また、マクロモノマーの配合割合が40重量部を超える場合は、安定な重合が困難になると共に、得られる水性樹脂分散体により生成される製品の耐水性が低下する傾向にある。

【0034】

より好ましいマクロモノマーの配合量は、ビニル単量体100重量部当り、5~30重量部である。マクロモノマーを5~30重量部配合して製造する水性樹脂分散体は極めて乳化安定性に優れ、水性樹脂分散体と等容量の有機溶剤を加えてなる媒体中でも、樹脂分の凝集は起らない。

【0035】

本発明に於いて、基本的には、上記ビニル単量体は、上記マクロモノマー単独で用いて乳化できる。しかし、必要により、適宜当業者に公知の汎用乳化剤をマクロモノマーと併用してビニル単量体を乳化しても良い。しかし、その併用量は本発明の目的に支障のない範囲に限定すべきである。具体的には、マクロモノマーの10重量%以下にすることが好ましい。併用できる汎用乳化剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホ琥珀酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤等が例示できる。

【0036】

乳化重合には、ラジカル重合開始剤を使用する。この重合開始剤は水溶性重合開始剤、及び油溶性重合開始剤の何れも使用できる。これらは当業者に公知のものである。

【0037】

具体的には、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)等のアゾ系化合物、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物、これらの過酸化物と亜硫酸塩等の還元剤とからなるレドックス系重合開始剤等が例示できる。

【0038】

重合開始剤の配合量は、マクロモノマーとビニル単量体との合計重量に対し、0.01~5重量%とすることが好ましく、特に0.1~3重量%が好ましい。

【0039】

重合温度は20~95℃が好ましく、特に40~90℃が好ましい。重合時間は1~10時間が好ましい。

【0040】

本発明により製造した水性樹脂分散体は、塗料、コーティング剤、接着剤、粘着剤等の各種の用途に好適に利用できる。

【0041】

以下、実施例、及び比較例により、本発明を更に具体的に説明する。

【0042】

【実施例】

〔1〕マクロモノマーの塩基による中和物の製造

(1) 中和物(BAM6)の製造

ブチルアクリレート(BA)を80部、アクリル酸(AA)を20部、及びジターシャリーブチルパーオキサイド0.08部を混合して重合液を調製した。脱酸素雰囲気下で、前記重合液を294℃で12分間加熱し、重合を行った。重合は、294℃に加熱したステンレス管内に前記重合液を連続的に圧送し、加熱

したステンレス管内の滞留時間を 12 分間となるように制御できる重合装置を用いた。

【0043】

重合終了後、得られた反応液から常法により未反応モノマーを除去し、生成物の酸価と当量のアンモニアを添加する事により、マクロモノマーの中和を行い、マクロモノマーの塩基による中和物（以後 BAM6 と表示）を得た。

【0044】

GPC により BAM6 の平均分子量を測定した。BAM6 は、 $M_n$  : 1490、 $M_w$  : 3020 であった。 $^1H$ -NMR により、BAM6 の末端の二重結合の導入率を測定したところ、全マクロモノマー分子中 80 % が末端に二重結合を有していた。

【0045】

(2) 中和物 (BAM7) の製造

BA を 65 部、AA を 35 部、ジターシャリーブチルパーオキサイドを 0.08 部混合した重合液を、上記と同様に操作し、本発明で用いるマクロモノマーの塩基による中和物 (BAM7 と表示) を製造した。 $M_n$  : 1560、 $M_w$  : 6010、末端二重結合導入率は 84 % であった。

【0046】

(3) 中和物 (BAM8) の製造

BA を 88 部、AA を 12 部、ジターシャリーブチルパーオキサイドを 0.08 部混合した重合液を、上記と同様に操作し、本発明で用いるマクロモノマーの塩基による中和物 (BAM8 と表示) を製造した。 $M_n$  : 1410、 $M_w$  : 2990、末端二重結合導入率は 98 % であった。

【0047】

(4) 中和物 (EAM1) の製造

エチルアクリレート (EA) を 80 部、AA を 20 部、ジターシャリーブチルパーオキサイドを 0.08 部混合した重合液を、上記と同様に操作し、本発明で用いるマクロモノマーの塩基による中和物 (EAM1 と表示) を製造した。 $M_n$  : 1310、 $M_w$  : 4600、末端二重結合導入率は 83 % であった。

【0048】

〔2〕水性樹脂分散体の製造

実施例1

前記BAM6を1.25g、スチレン200g、及び水1Lをフラスコに仕込み、攪拌、混合した。重合開始剤として、過硫酸カリウム1.25<sup>4</sup>gを添加し、重合温度50℃で4時間重合させた。重合は円滑に進行し、得られた水性樹脂分散体は凝集物のない、均一な分散体であった。

【0049】

実施例2

1.25gの前記BAM7を用いて、スチレン200gを1Lの水に乳化させた。重合開始剤として、過硫酸カリウム1.25gを添加し、重合温度50℃で4時間重合させた。重合は円滑に進行し、得られた水性樹脂分散体は凝集物のない、均一な分散体であった。

【0050】

実施例3

1.25gの前記BAM8を用いて、スチレン200gを1Lの水に乳化させた。重合開始剤として、過硫酸カリウム1.25gを添加し、重合温度50℃で4時間重合させた。重合は円滑に進行し、得られた水性樹脂分散体は凝集物のない、均一な分散体であった。

【0051】

比較例1

1.25gの非反応性乳化剤BAO5（BAM6と主鎖がほぼ同一組成であって、片末端にエチレン性不飽和結合を持たない重合体、即ちBA/AA=80/20（重量基準）で共重合させた重合体をアンモニアで中和させたもの。Mn:1300、Mw:2290）を用いて、スチレン200gを1Lの水に乳化させた。重合開始剤として、過硫酸カリウム1.25gを添加し、重合温度50℃で4時間重合させた。重合中に凝集物が発生し、重合は途中までしか進行しなかった。

【0052】

比較例 2

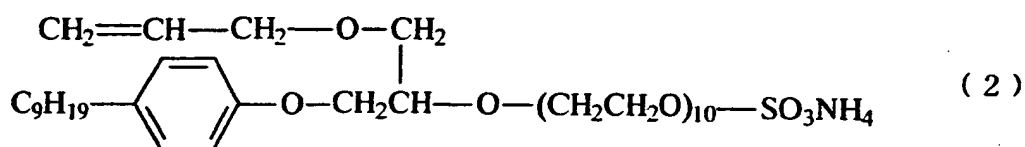
1. 25 g の反応性乳化剤（アデカリアソープ SE-10N 旭電化工業（株）製）を用いて、スチレン 200 g を 1 L の水に乳化させた。重合開始剤として、過硫酸カリウム 1.25 g を添加し、重合温度 50℃ で 4 時間重合させた。得られた水性樹脂分散体は凝集物が認められた。

【0053】

なお、上記反応性乳化剤（アデカリアソープ SE-10N）の化学構造を下記式（2）に示した。

【0054】

【化 2】



【0055】

本比較例 2 において凝集物が発生した理由は、乳化剤の使用量が過小であったことと推察される。旭電化工業（株）のカタログによれば、乳化重合におけるアデカリアソープ SE-10N の使用量は単量体 100 g 当り 2.5～10 g が適当である。これと、本発明の実施例 1～3 とを比較することにより、本発明によれば、乳化剤の使用量が極めて少量でも、安定な水性乳化重合が可能であることが分る。

【0056】

〔溶剤安定性試験例〕

前記実施例 1～3、及び比較例 1～2 と比べて、大幅に乳化剤の使用量を増加させて得られた水性樹脂分散体を用いて、溶剤安定性試験を行った。

【0057】

実施例 4～12、比較例 3～11

本発明に用いるマクロモノマーの塩基による中和物 BAM6 と、非反応性乳化

剤BAO5とを、水1L当りそれぞれ10g、40g、または80gの濃度で用いて、表1、2に示すビニル単量体を乳化重合し、水性樹脂分散体を得た。

## 【0058】

重合条件は、次に示すものである。即ち、各ビニル単量体200gをBAM6、又はBAO5の所定量を用いて水1Lに乳化した。これに重合開始剤として過硫酸カリウム1.25gを添加後、50℃で4時間重合させた。

## 【0059】

得られた水性樹脂分散体を試験管に入れ、次いで水性樹脂分散体と同容積のイソプロピルアルコール（IPA）、又はブチロセロソルブ（Bce）を混合し、水性樹脂分散体の乳化状態の変化を観察した。BAM6を用いた本発明実施例4～12の観察結果を表1に示した。又、乳化剤BAO5を用いた比較例3～11の観察結果を表2に示した。

## 【0060】

【表1】

表1

実施例No	ビニル単量体	BAM6 (g/L-水)	IPA	Bce
4	スチレン (St)	10	○	○
5		40	○	○
6		80	○	○
7	メチルメタクリ	10	○	○
8	レート (MMA)	40	○	○
9		80	○	○
10	ブチルアクリレ	10	○	○
11	ート (BA)	40	○	○
12		80	○	○



○：安定に乳化

×：凝集

【0061】

【表2】

表2

比較例No	ビニル単量体	BAO5 (g/L-水)	I P A	B c e
3	スチレン (St)	10	×	×
4		40	×	×
5		80	×	×
6	メチルメタクリ	10	×	×
7	レート (MMA)	40	×	×
8		80	×	×
9	ブチルアクリレ	10	×	×
10	ート (BA)	40	×	×
11		80	×	×

○：安定に乳化

×：凝集

実施例4～12は、表1に示すように、溶剤を添加した後、攪拌しても乳化状態は安定しており、更に1月経過後も乳化状態は安定していた。

【0062】

比較例3～11は、溶剤添加直後に、表2に示すように、凝集が起きた。更に、比較例3～11は溶剤の添加量を1/3に減少させても、同様に凝集が起きた。

【0063】

実施例 5 で得た水性樹脂分散体から樹脂分を分離し、更に分離した樹脂分を再沈澱することにより精製した。熱分解ガスクロマトグラフを用いて、精製した樹脂分の組成分析を行った。その結果、BAM6 の 11 重量% がスチレンと共重合をしていることが確認された。

【0064】

実施例 13

前記 EAM1 を 40 g 用いて、スチレン 200 g を水 1 L に乳化した。重合開始剤として過硫酸カリウム 1.25 g を添加した。重合温度 50℃ で、5 時間重合を行い、水性樹脂分散体を得た。

【0065】

この水性樹脂分散体にイソプロピルアルコール、又はブチルセロソルブをそれぞれ水性樹脂分散体と同容量添加した。水性樹脂分散体の乳化状態に変化は認められなかった。

【0066】

比較例 12

反応性乳化剤として、アデカリアソープ SE-10N (旭電化工業 (株) 製) を 40 g 用いて、メチルメタクリレート 200 g を水 1 L に乳化した。これに重合開始剤として過硫酸カリウム 1.25 g を添加し、重合温度 50℃ で 4 時間重合を行った。得られた水性樹脂分散体を試験管に入れ、水性樹脂分散体と同容積のイソプロピルアルコールを加えた。

【0067】

イソプロピルアルコール添加直後は、水性樹脂分散体の乳化状態は安定なものであった。しかし、経時的に増粘し、3 日後にはゲル状になった。

【0068】

【発明の効果】

本発明に於いては、本発明で開示した特定のマクロモノマーの塩基による中和物を乳化剤として用いてビニル単量体を乳化重合するので、得られる水性樹脂分散体は乳化状態が極めて安定なものである。この水性樹脂分散体は溶剤を添加しても、乳化状態は安定で、乳化が破壊されてポリマーの凝集を生じることが極めて

て少ない。このため、本発明に係る水性樹脂分散体は、例えば塗料、コーティング剤、接着剤、及び粘着剤等の各種の用途に用いることができる等の特徴を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 溶剤を添加しても安定な水性樹脂分散体を提供する。

【解決手段】 カルボキシル基含有単量体の少なくとも1種と疎水性単量体の少なくとも1種とからなり、カルボキシル基含有単量体の割合が10～75モル%である単量体混合物を、反応温度180～350℃でラジカル重合させて得られる片末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーの塩基による中和物を乳化剤として使用し、水性溶媒中でビニル単量体を乳化重合することにより水性樹脂分散体を製造する。マクロモノマーの数平均分子量は5000～500である。

【選択図】 なし

---

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第197028号
受付番号	59900665982
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成11年 7月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年 7月12日

特平11-19702

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003034]

1. 変更年月日 1994年 7月14日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都港区西新橋1丁目14番1号  
氏 名 東亜合成株式会社

---